

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-219900
(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.CI. C11D 17/08
C11D 1/722
C11D 3/36

(21)Application number : 11-057480 (71)Applicant : LION CORP
(22)Date of filing : 29.01.1999 (72)Inventor : MATSUNAGA SATOSHI
MIYAMAE YOSHITAKA

(54) LIQUID DETERGENT COMPOSITION FOR CLOTHES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in preservation stability, and capable of manifesting high detergency against hardly removed dirt such as oil stain and cosmetic dirt by including a specific nonionic surfactant and an organic phosphonic acid compound.

SOLUTION: This composition comprises (A) 5-70 wt.% nonionic surfactant of the formula R1O (CH₂CH₂O)_nAV. (CH₂CHCH₃O)_mAV. R₂ (R₁ is a 6-18C alkyl or alkenyl; R₂ is H or a 1-4C alkyl; nAV. is 4-20; mAV. is 0-15 with the proviso that nAV.+mAV. is 4-20), preferably the nonionic surfactant having ≤10 wt.% content of a group having <3 added molar number of alkylene oxides based on the whole nonionic surfactant, and (B) 0.01-10 wt.% organic phosphonic acid (e.g. ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid) and/or salt thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-219900
(P2000-219900A)

(43)公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51)Int.Cl. ⁷ C 11 D 17/08 1/722 3/36	識別記号 F I C 11 D 17/08 1/722 3/36	テ-マ-ト(参考) 4 H 0 0 3
---	--	------------------------

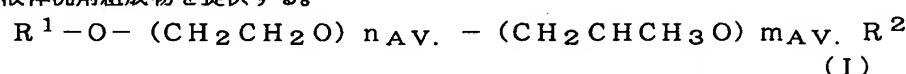
審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全6頁)

(21)出願番号 特願平11-57480	(71)出願人 000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日 平成11年1月29日(1999.1.29)	(72)発明者 松永 聰 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 (72)発明者 宮前 喜隆 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内 Fターム(参考) 4H003 AB19 AC08 AC23 BA12 DA02 DA03 DB02 EB04 EB14 EB24 EC02 ED02 ED28 FA16

(54)【発明の名称】 衣料用液体洗剤組成物

(57)【要約】

【課題】 安定性が高く、油ジミ、化粧品汚れに、高い洗浄力を有する衣料用液体洗剤組成物を提供する。



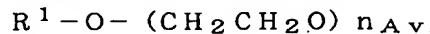
(式中、R¹は、炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基、R²は水素または炭素数1~4のアルキル基を示し、n_{AV}は4~20、m_{AV}は0~15、かつn_{AV}+m_{AV}の合計4~20である)、及び

【解決手段】 (A) 下記の一般式 (I) で表されるノニオン界面活性剤 5~70重量%

(B) 有機ホスホン酸またはその塩 0.01~1.0重量%を含有すること特徴とする衣料用液体洗剤組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記の一般式 (I) で表されるノニ



(式中、 R^1 は、炭素数 6~18 のアルキル基又はアルケニル基、 R^2 は水素または炭素数 1~4 のアルキル基を示し、 n_{AV} は 4~20、 m_{AV} は 0~15、かつ $n_{AV} + m_{AV}$ の合計 4~20 である)、及び (B) 有機ホスホン酸及び/またはその塩 0.01~1.0 重量% を含有すること特徴とする衣料用液体洗剤組成物。

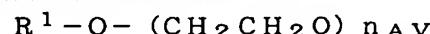
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、安定性が高く、油ジミ、化粧品汚れに高い洗浄力を有する液体洗剤組成物に関する。

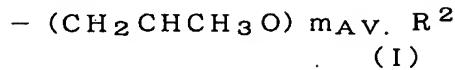
【0002】

【従来技術】 従来より、衣料用液体洗剤には、ノニオン界面活性剤を主基剤とするものや、ノニオン界面活性剤とアニオン界面活性剤とを併用するもの、アニオン界面活性剤を主基剤とするもの等がある。液体洗剤は、衣料に直接塗布して洗濯できることから、部分的な落ちにくい汚れの洗浄に適している。これらの液体洗剤組成物として、各種界面活性剤及びキレート剤を含有する組成物が検討されている。界面活性剤の中でも、ノニオン界面活性剤を主基剤とするものは、トリグリセリド等の油性汚れに対する洗浄力が高いことが知られており、これらを主成分とする皮脂汚れの洗浄力を高めるために、衣料用の液体洗剤に広範に用いられている。例えば、特開平 8-283784 号公報には、ノニオン活性剤を主活性剤とし、特定構造のグリコール系溶剤と特定分子量を有するポリエチレングリコールを含有する、塗布洗浄において脱脂力が高い液体洗剤が開示されている。キレ



オン界面活性剤 5~70 重量%

【化1】



ト剤は、各種の汚れを効果的に除去するために効果が高いことが知られており、例えば、特開平 10-298599 号公報には、オレイン酸アルカノールアミン塩とキレート剤と水溶性溶剤を含有し、pH 8~12 である、粘度調整された塗布用液体洗浄剤組成物が開示されている。しかし、これらは、皮脂等の油性汚れ、泥汚れ、シミの洗浄には優れた効果が認められるが、高級脂肪酸と 2 価金属が多く含有する食品由来の複合油汚れや、ファンデーションや口紅のような化粧品等、特に落ちにくい汚れに対する洗浄力は、満足できるものではなかった。また、キレート剤の液体洗剤への配合は、保存安定性に課題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、保存安定性に優れ、油ジミ、化粧品汚れ等の落ちにくい汚れに対して高い洗浄力を有する液体洗剤組成物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のノニオン界面活性剤と有機ホスホン酸化合物とを組み合わせることにより、上記目的を解決できることを見出した。本発明は、このような新規な知見に基づいて成されたものである。

【0005】 即ち、本発明は、(A) 下記の一般式

(I) で表されるノニオン界面活性剤 5~70 重量%

【0006】

【化2】



(I)

【0009】

【発明の実施の形態】 以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

(A) 本発明で使用されるノニオン界面活性剤は、下記 (I) 式で表される。

【0010】

【化3】

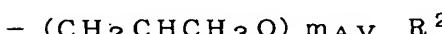


(I)

ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基等があげられる。また、アルケニル基としては、例えば、ヘプテニル基や、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドセニル基、トリデセニル基等があげられる。

【0007】 (式中、 R^1 は、炭素数 6~18 のアルキル基又はアルケニル基、 R^2 は水素または炭素数 1~4 のアルキル基を示し、平均付加モル数 n_{AV} は 4~20、平均付加モル数 m_{AV} は 0~15、かつ $n_{AV} + m_{AV}$ の合計 4~20 である)、及び

【0008】 (B) 有機ホスホン酸及び/またはその塩 0.01~1.0 重量% を含有することを特徴とする液体洗剤組成物に関する。



(I)

【0011】 式中、 R^1 は、直鎖状あるいは分岐を有するアルキル基又はアルケニル基である。炭素数は、6~18 であり、好ましくは 10~16、特に好ましくは 12~14 である。具体的なアルキル基としては、例えば、ヘプチル基や、オクチル基、ノニル基、デシル基、

【0012】 R^2 は、水素または炭素数1～4のアルキル基であり、好ましくは水素またはメチル基、特に好ましくは水素である。

【0013】エチレンオキシドの平均付加モル数 n_{AV} は、4～20、好ましくは5～12、特に好ましくは5～8である。プロピレンオキシドの平均付加モル数 m_{AV} は、0～15、好ましくは0～10、特に好ましくは0～5である。さらに、アルキレンオキシドの平均付加モル数の合計 $n_{AV} + m_{AV}$ が4～20であることが好ましい。平均付加モル数がこの範囲内にあるものが、特に良好な洗浄力が得られる。本発明で用いられる好ましいノニオン界面活性剤は、各アルキレンオキシド平均付加モル数 n_{AV} 、 m_{AV} としたとき、各々 n_{AV} ±2、 m_{AV} ±2の範囲の含有量が55重量%以上、好ましくは70重量%以上のノニオン界面活性剤である。

【0014】また、本発明で使用される好ましいノニオン界面活性剤は、アルキレンオキシドの付加モル数が3未満の含有量が、全ノニオン界面活性剤中10重量%以下、好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。付加モル数が3未満の含有量がこの範囲のノニオン界面活性剤を含有する液体洗剤組成物は、特に優れた保存安定性が得られ、洗浄力、臭気も良好である。

【0015】また、通常ノニオン界面活性剤中に含まれる分子量10000以上のポリエチレングリコール(PEG)が0.3%以下であることが好ましい。高分子PEGがこの範囲のものは、液安定性が特に良好である。

【0016】これらのノニオン活性剤は、炭素数6～18の高級アルコール、例えば、Diadol(三菱化学社製)等のオキソ法によって得られる合成アルコールや、Conol(新日本理化社製)等の天然アルコールまたはそれらの混合物を原料とし、所定量のエチレンオキサイドを付加させて得られる。

【0017】ノニオン界面活性剤の製法は特に限定されないが、例えば、アルコキシリ化触媒を使用して脂肪族アルコール等にエチレンオキサイドを付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0018】アルコキシリ化触媒としては、例えば、特公平6-15038号公報に記載されているアルコキシリ化触媒を使用することができる。具体的には、 A_1^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Tl^{3+} 、 Co^{3+} 、 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Mn^{2+} 等の金属イオンを添加した酸化マグネシウム等を使用することができる。また、特開平8-268919号公報に記載の水酸化アルミニウム・マグネシウムを焼成活性化して得られたAL・Mg複合酸化物触媒が好ましい触媒としてあげられる。これらの触媒を用いることにより、アルキレンオキサイドの付加モル分布が狭く、低付加モル(3以下)の化合物や高分子PEGの含有量が少ない良好なノニオン界面活性剤

が得られる。

【0019】なお、上記ノニオン界面活性剤におけるエチレンオキサイド付加モル数は、例えば、カラムにZO RBAX C8(デュポン社製)、移動相にアセトニトリルと水との混合溶媒を使用する高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によって容易に測定することができる。

【0020】本発明における式(I)のノニオン界面活性剤は、液体洗剤組成物の重量に基づいて、通常、5～70重量%、好ましくは10～60重量%、特に好ましくは25～50重量%含有される。この範囲において、良好な洗浄力と安定性が得らる。

【0021】(B)本発明で用いられる有機ホスホン酸は、分子中に少なくとも1個のホスホン酸基を有する有機酸であるが、好ましくはホスホン酸基を2個以上有するものである。有機ホスホン酸の具体的な例としては、エタン1、1-ジホスホン酸、エタン-1、1、2-トリホスホン酸、エタン-1-ヒドロキシ-1、1、-ジホスホン酸及びその誘導体、エタンヒドロキシ1、1、2-トリホスホン酸、エタン-1、2-ジカルボキシ-1、2-ジホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、4-ジメチルアミノ-1-ヒドロキシブタジホスホン酸、ピロリドン-5、5-ジホスホン酸、1-アミノエタン-1、1-ジホスホン酸、ジメチルアミノメタンジホスホン酸、N-カルボキシメチルアミノ-アルカンジホスホン酸等をあげることができる。塩としては、例えば、前記有機ホスホン酸のナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩等のアルカノールアミン塩があげられる。

【0022】これらの中で、ホスホン酸基及び、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基から選ばれる1種または2種以上の基をさらに有する有機ホスホン酸またはその塩が好ましい。有機ホスホン酸またはその塩の含有量は、組成物中に0.01～10重量%、好ましくは0.05～10重量%、特に好ましくは0.5～5重量%である。

【0023】本発明の液体洗剤組成物には、ノニオン界面活性剤以外の界面活性剤も含有することができる。アニオン界面活性剤としては、炭素数10～16のアルキル基を有するアルキルベンゼンゼンスルホン酸塩、炭素数10～20のアルキル基またはアルケニル基を有し、エチレンオキサイド付加モル数1～8モルであるアルキルエーテル硫酸塩あるいはアルキルエーテルカルボン酸塩、炭素数10～20のアルキル硫酸塩、炭素数10～20の α -スルホ脂肪酸エステル塩、炭素数10～24の高級脂肪酸塩があげられる。前記中、好ましいアニオン界面活性剤は、アルキルベンゼンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテルスルホン酸塩、アルキルエーテルカルボン酸

塩、高級脂肪酸塩である。高級脂肪酸塩としては、不飽和脂肪酸塩、特にオレイン酸塩が好ましい。

【0024】カチオン界面活性剤としては、炭素数10～24のアルキル基あるいはアルケニル基を1～2個、好ましくは1個有するアミンの塩またはその4級化物があげられる。

【0025】両性界面活性剤としては、炭素数8～18のアルキル基を有するアルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、炭素数8～18のアルキル基を有するアルキルジメチルアミノキシド等があげられる。

【0026】上記界面活性剤は、ノニオン界面活性剤／他の界面活性剤=10/0～5/5、好ましくは10/0～8/2（重量比）の範囲で配合することが好ましい。

【0027】本発明の組成物には、その他の成分として、ハイドロトロープ剤を配合することが好ましい。使用されるハイドロトロープ剤としては、例えば、エタノールメタノール、プロパノール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール等の炭素数1～4の低級アルコール、トルエンスルホン酸ナトリウム、キシレンスルホン酸ナトリウム等があげられる。好ましいハイドロトロープ剤は、炭素数2～3の低級アルコールである。これらは、組成物中に0～15重量%、好ましくは2～10重量%含有される。ハイドロトロープ剤は、本発明の組成物を使用性、特に衣料への塗布性が良好な粘度（10～200cp、好ましくは20～150cp）とし、さらに低温での安定性に高い効果が得られる。

【0028】本発明の液体洗剤に含有されるその他の任意成分としては、プロテアーゼ、リバーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ等の酵素、アルカリ水酸化物、アルカノールアミン、塩酸、硫酸、リン酸等のpH調整剤、水溶

（汚垢布のK/S-洗浄布のK/S）

$$\text{洗浄力（%）} = \frac{\text{（汚垢布のK/S - 原布のK/S）}}{\text{（汚垢布のK/S - 洗浄布のK/S）}} \times 100 \quad (1)$$

【0032】（式中、K/S = (1-R/100)²/(2R/100) : Rは、反射率（%）である。また、洗浄布とは洗浄後の布であり、原布とは、人工汚垢を付着する前の布である。）

【0033】（3）保存安定性
組成物を50℃条件下に4週間保存後、下記判定基準に

性シリコーン、乳濁剤、再付着防止剤、蛍光剤、香料、色素等、通常液体洗剤組成物に配合される各種成分を、本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明について実施例により更に詳細に説明する。（表3）の液体洗剤組成物を調製し、洗浄力（化粧品汚れ洗浄力）及び保存安定性を評価した。

（表3）中、a-1～8は（表1）に示すノニオン界面活性剤、b-1, 2は、（表2）に示す有機ホスホン酸である。

（1）汚染布

（口紅汚染布）ポリエステル布（番定100、10cm×10cm）に口紅（フクリアルージュRS42、資生堂コスメティ株式会社製）を直径5cmの円状にぬりつけた。

（ファンデーション汚染布）平織り綿布（番定100、10cm×10cm）にリキッドファンデーション（セルフィットモイスチャーファンデーションN オークル3 資生堂コスメティ株式会社製）をスポンジに取り直径5cmの円状に塗りつけた

【0030】（2）洗浄力評価

各汚染布10枚に、（表3）の洗剤組成物を各々0.45ml塗布し、5分間放置した。米国US Testing社のTerg-O-Tometerを洗浄試験機として用い、水（3°DH調製水）900mlを加え、浴比30倍（メリヤス布で調整）、50rpm、25℃で3分間洗浄した。洗浄力は下式（1）に従って算出し、平均値を求めた。

【0031】

【数1】

従って外観を評価した。

○：透明

△：薄い濁り発生

×：分離又は白濁（結晶析出）

【0034】

【表1】

(表1) ノニオン界面活性剤(式Iの構造式)

記号	R ¹	R ²	n	m	n+m < 3
a-1	C ₁₃ /C ₁₂ = 3/1	H	5	0	5 (wt%)
a-2	C ₁₃ /C ₁₂ = 3/1	H	5	3	5
a-3	C ₁₂ /C ₁₄ = 3/1	H	7	0	3
a-4	C ₁₆	CH ₃	9	0	2
a-5	C ₁₃ /C ₁₂ = 3/1	CH ₃	5	3	5
a-6	C ₁₂ /C ₁₄ = 3/1	CH ₃	6	0	3
a-7	C ₁₂ /C ₁₄ = 3/1	H	4	0	6 0
a-8	C ₁₂ /C ₁₄ = 3/1	H	1 5	8	5

C_X:炭素数Xのアルキル基を示す。

【0035】

(表2) 有機ホスホン酸

【表2】

b-1	エタン-1-ヒドロキシ-1,1-ジホスホン酸
b-2	エタンヒドロキシ-1,1,2-トリホスホン酸

【0036】

【表3】

(表3) 液体洗剤組成物及び評価結果

組成:重量%	実施例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
a-1	40		35	30			20	40	
a-2		40							
a-3					20				
a-4						30			
a-5			10		20				
a-6				15		10			
a-7							25		
a-8									45
b-1	5	1			10		3		5
b-2			5	3		2			
LAS-Na *1)			2	2	2				
DEA *2)	5	5	3	3	5	5	5	5	4
酵素 *3)		0.4			0.4				
香料	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
エタノール	5	5	5	5	5	5	5	5	5
水	残部								
洗浄力(%)									
口紅	74	76	78	80	81	80	79	58	42
ファイン・ション	73	72	75	75	78	73	73	45	62
保存安定性	○	○	○	○	○	○	△～○	○	×

*1) LAS-Na : 炭素数16のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

*2) DEA : ジエタノールアミン

*3) 酵素 : デュラザイム16L(ノボ社製プロテアーゼ)